

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP 03 / 13727

03 JUN 2005

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 29 JAN 2004	
WIPO	PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 57 188.0

Anmeldetag: 06. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: Kodak Polychrome Graphics GmbH,
Osterode am Harz/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von meso-substituierten
Cyanin-Farbstoffen

IPC: C 09 B, C 07 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stempel

KPG Inv. 1220
Kodak Polychrome Graphics GmbH
Unser Zeichen: G 2020 DE

Verfahren zur Herstellung von meso-substituierten Cyanin-Farbstoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von meso-substituierten Cyanin-Farbstoffen, insbesondere ein einstufiges Verfahren, das hohe Ausbeuten an meso-substituiertem Cyanin-Farbstoff mit hoher Reinheit liefert.

Mit den Fortschritten bei der Laser-Technologie, insbesondere von IR-Lasern, hat deren Verwendung auf verschiedensten Gebieten stark zugenommen. Ein Gebiet, auf dem der Einsatz von Lasern in den letzten Jahren stark zugenommen hat, sind Bildaufzeichnungsverfahren wie z.B. die Herstellung von druckbaren Bildern auf Druckplattenvorläufern, insbesondere auf Lithographiedruckplatten-Vorläufern und die Herstellung von Mustern auf gedruckten Leiterplatten.

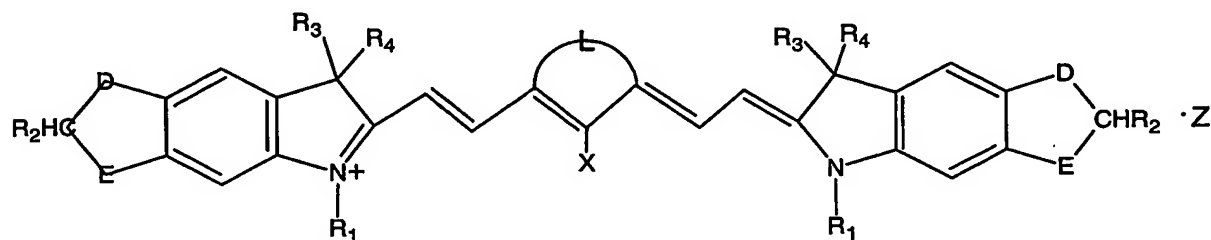
Die strahlungsempfindlichen Elemente, die zur Herstellung von Druckplatten, Leiterplatten und Speichermedien, wie z.B. DVD's etc. verwendet werden, umfassen eine strahlungsempfindliche Beschichtung auf einem Träger. Bei der Herstellung von Bildern/Mustern bzw. der Speicherung von Information wird die Beschichtung einer bildweisen Strahlung ausgesetzt, so daß es zu einer bildweisen Veränderung der Beschichtung kommt; bei Druckplatten, Leiterplatten u.ä. werden dann in einem nachfolgenden Entwicklungsschritt entweder die bestrahlten Bereiche (bei positiv arbeitenden Beschichtungen) oder die nicht bestrahlten Bereiche (bei negativ arbeitenden Beschichtungen) entfernt.

Bei strahlungsempfindlichen Elementen, die mit Hilfe eines IR-Lasers bebildert werden bzw. auf denen Information gespeichert wird, enthält die Beschichtung eine Substanz, die IR-Strahlung in Wärme umwandelt, welche dann zu einer Veränderung der Beschichtung führt. Diese Umwandler-Substanz hat entscheidenden Einfluß auf die Strahlungsempfindlichkeit der Beschichtung, so daß in den letzten Jahren verstärkt nach Umwandler-Substanzen gesucht wurde, die eine möglichst hohe Lichtabsorption im Bereich der IR-Strahlung und eine

hohe photothermische Umwandlungseffizienz aufweisen und außerdem eine gute Verträglichkeit mit den anderen Komponenten der strahlungsempfindlichen Beschichtung zeigen.

Eine Klasse von häufig verwendeten Umwandler-Substanzen sind Polymethin-Farbstoffe wie z.B. Cyanin-Farbstoffe und Merocyanin-Farbstoffe.

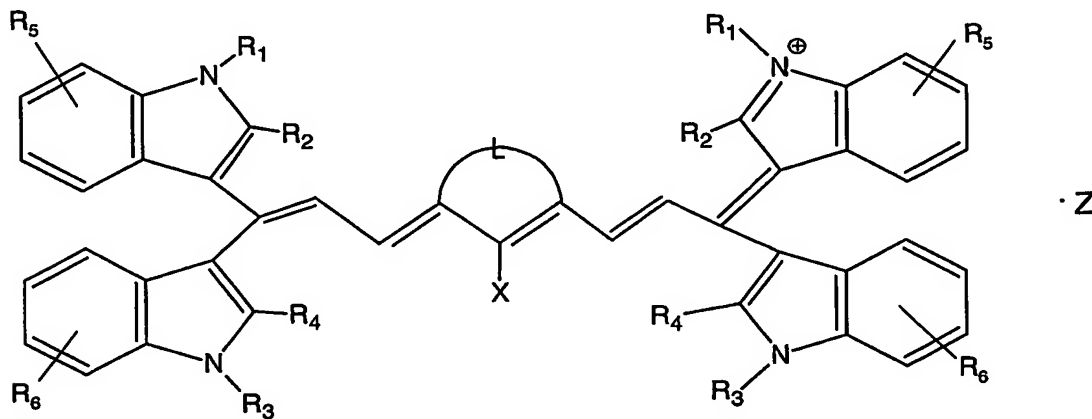
In EP-A-1 006 116 werden Cyanin-Farbstoffe beschrieben, die folgende Struktur aufweisen



wobei X ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine substituierte Aminogruppe sein kann.

Diese Cyanin-Farbstoffe absorbieren im Bereich von 750 bis 900 nm und sind damit für IR-Bestrahlung geeignet. Sie werden durch Kondensationsreaktion zwischen einer Indoleninverbindung und einer Diformylverbindung oder Dianilverbindung in Gegenwart eines Fettsäuresalzes und eines Anhydrids einer organischen Säure hergestellt.

EP-A-1 188 797 offenbart Polymethin-Farbstoffe der folgenden Struktur



(wobei X ein Wasserstoffatom, Halogenatom oder eine substituierte Aminogruppe ist), die im Bereich von 900 bis 1100 nm absorbieren.

Sie werden durch Kondensationsreaktion zwischen einer Di-Indolylethylen-Verbindung und einer Diformylverbindung oder einer Dianilverbindung in Gegenwart eines Alkalimetallsalzes und eines Anhydrids einer organischen Säure hergestellt.

Weitere Cyanin-Farbstoffe sind z.B. in EP-A-1 223 196 beschrieben. Eine Gruppe von dort beschriebenen Farbstoffen weist als meso-Substituenten einen mit einer Diphenylamino-gruppe substituierten Cyclopentenylring auf. Diese Cyanin-Farbstoffe werden durch Umsetzung des entsprechenden Indoliumiodids mit einem N-(2,5-Bis((phenyl-amino)methylen)cyclopentyliden)-N-phenylbenzol-aminium-Salz in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und einem Trialkylamin synthetisiert.

Die Verfügbarkeit von Diformylverbindungen zur Synthese von Cyanin-Farbstoffen ist allerdings begrenzt. Solche Produkte sind schwierig herzustellen und sie zersetzen sich unter üblichen Lagerungsbedingungen innerhalb weniger Stunden. Deshalb sind sie kommerziell nicht erhältlich und müssen jeweils kurz vor einer geplanten Cyanin-Farbstofffabrikation hergestellt werden.

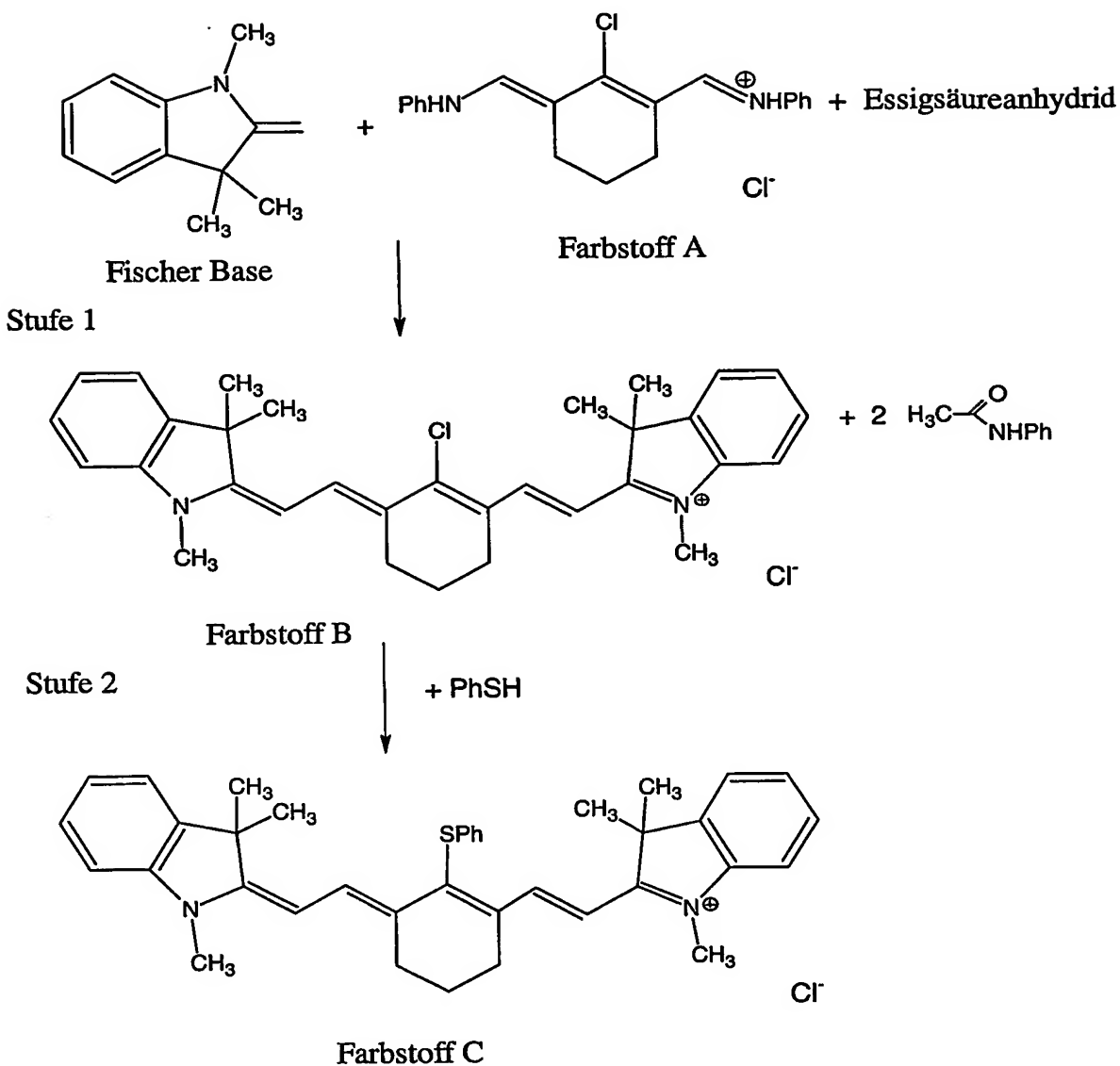
Eine ökonomisch sinnvolle Produktion von Cyanin-Farbstoffen geht deshalb von geblockten Diformylverbindungen aus, die durch eine seit langem bekannte Vilsmeier-Synthese aus Ketonen (in Gegenwart von Phosphoroxychlorid oder Phosphoroxybromid, Dimethylformamid und Aminen) erhältlich sind. Als Amin wird vorteilhaft Anilin verwendet. Die Verwendung von diesen kostengünstigen Ausgangsstoffen führt allerdings zu Cyanin-Farbstoffen, die in meso-Position einen Chlor- bzw. Bromsubstituenten besitzen.

Cyanin-Farbstoffe mit einem meso-Cl- bzw. meso-Br-Substituenten zeigen zwar gute Licht-Wärme-Wandler-Eigenschaften, führen aber bei manchen Beschichtungszusammensetzungen aufgrund des reaktiven Halogenatoms (reagieren z.B. mit Novolak) zu instabilen Beschichtungen. Die für die verschiedenen Einsatzgebiete weiterhin notwendigen Eigenschaften, wie z.B. Lage des Absorptionsmaximums oder thermische Zersetzbarkeit (wichtig z. B. für ihre Anwendung in DVD's) können durch die Substituenten in meso-Position verändert

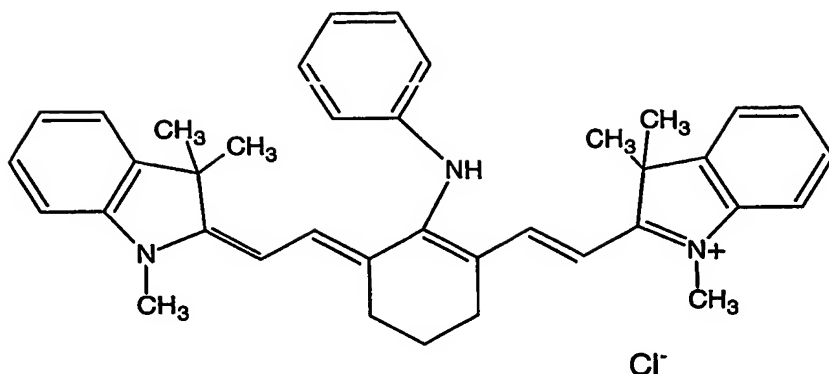
werden. Cyanin-Farbstoffe mit einem meso-Substituenten ausgewählt aus -S-Aryl, -O-Aryl, -Se-Aryl, -SO₂-Aryl, -NR-Ar, -(N-Heterocyclus), -S-Heterocyclus, -O-Heterocyclus oder -NR-Heterocyclus werden üblicherweise mit einem zweistufigen Verfahren hergestellt; siehe auch Zollinger, „Color Chemistry“, 1991 (2. Auflage), S.65-69. In einer ersten Stufe wird ein Farbstoff mit einem meso-Chlorsubstituenten hergestellt, welcher dann in der zweiten Stufe z.B. durch -S-Aryl ersetzt wird. Der Vorteil dieser zweistufigen Synthese liegt in der leichten Zugänglichkeit und kostengünstigen Verfügbarkeit der Ausgangsstoffe begründet. Potentielle Ausgangsstoffe, die den zukünftigen meso-Substituenten bereits enthalten, sind demgegenüber nur durch z. T. mehrstufige Synthesen zugänglich. Durch entsprechende Auswahl des meso-Substituenten kann man außerdem die Absorptionseigenschaften des gebildeten Cyanin-Farbstoffes wunschgemäß beeinflussen, ohne dass das Farbstoffgerüst geändert werden muss (es sind Variationen über etwa 80 nm möglich). Cyanin-Farbstoffe mit den aufgeführten meso-Substituenten sind darüberhinaus weniger reaktiv und führen daher zu stabileren Beschichtungen.

Reaktionsschema (I) veranschaulicht diese zweistufige Synthese am Beispiel eines Cyanin-Farbstoffs mit einem meso-Phenylthio-Substituenten (Farbstoff C).

Reaktionsschema (I)



In der ersten Stufe wird dabei als Nebenprodukt Anilin gebildet. Dieses Anilin muß mit Hilfe von Essigsäureanhydrid oder anderen Säureanhydriden abgefangen werden, da es sonst teilweise den meso-Chlor-Substituenten ersetzt und als Nebenprodukt ein meso-Anilinsubstituierter Farbstoff D entsteht.



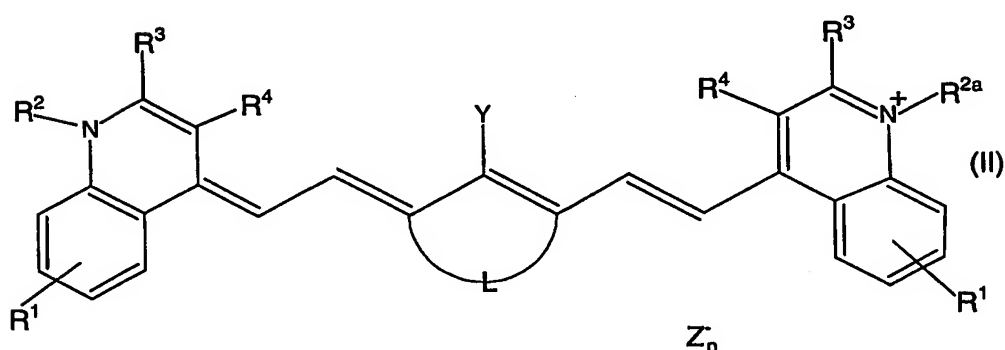
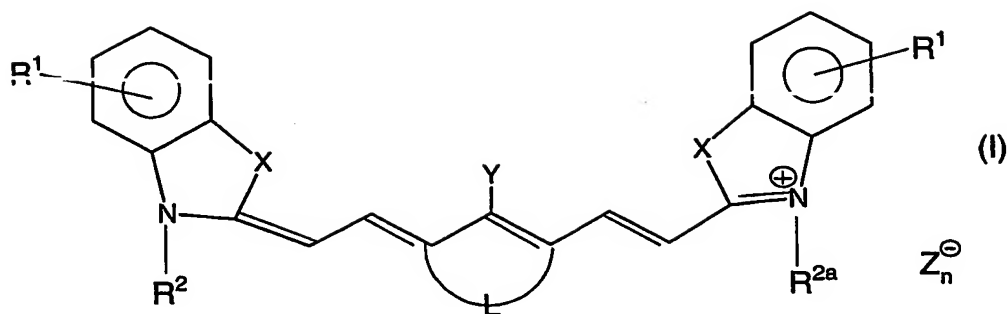
Farbstoff D

Der in der ersten Stufe als erwünschtes Produkt gebildete Farbstoff B ist also entweder mit Farbstoff D verunreinigt (wenn kein Säureanhydrid zugegeben wurde) oder Acetanilid muß abgetrennt werden (wenn ein Säureanhydrid zugegeben wurde). Die Bildung von Farbstoff D führt in der ersten Stufe zu einer deutlichen Abnahme der Ausbeute an erwünschtem Farbstoff B (und ist aufgrund der sehr ähnlichen Struktur überdies schwer abzutrennen), so daß in der Praxis üblicherweise ein Säureanhydrid zugegeben wird.

Um einen möglichst reinen Farbstoff C zu erhalten, muß aber das gebildete Acetanilid entweder nach der ersten oder der zweiten Stufe abgetrennt werden, was ebenfalls die Ausbeute an erwünschtem Farbstoff C deutlich verschlechtert.

Da das Interesse an Cyanin-Farbstoffen mit einem von Cl bzw. Br verschiedenen meso-Substituenten aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften als Licht-Wärme-Wandler in strahlungsempfindlichen Beschichtungen groß ist, ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von meso-substituierten Cyanin-Farbstoffen (wobei der meso-Substituent verschieden von Cl bzw. Br ist) bereitzustellen, das von den kostengünstigen Vilsmeier-Addukten ausgeht und das auf einfachem Weg hohe Ausbeuten an meso-substituierten Cyanin-Farbstoffen mit hoher Reinheit liefert.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Cyanin-Farbstoffen der folgenden Formel (I) oder (II)



wobei

jedes R^1 unabhängig aus $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, einem Wasserstoffatom, einem gegebenenfalls substituierten $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkyl, Halogen, gegebenenfalls substituierten $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkoxy, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$ und ankondensierten aromatischen und heteroaromatischen Ringssystemen ausgewählt wird,

jedes X unabhängig für $-\text{CR}^3=\text{CR}^4-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^6-$ oder $-\text{CR}^5_2-$ steht,

R^2 ein gegebenenfalls substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkylrest, $-(\text{C}_1\text{-C}_{12} \text{ Alkandiyl})-\text{SO}_3\text{H}$, $-(\text{C}_1\text{-C}_{12} \text{ Alkandiyl})-\text{COOH}$ oder ein gegebenenfalls substituiertes Arylrest ist,

R^{2a} ein gegebenenfalls substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkylrest, $-(\text{C}_1\text{-C}_{12} \text{ Alkandiyl})-\text{SO}_3^-$, $-(\text{C}_1\text{-C}_{12} \text{ Alkandiyl})-\text{COO}^-$, $-(\text{C}_1\text{-C}_{12} \text{ Alkandiyl})-\text{NR}^6_3^+$ oder ein gegebenenfalls substituiertes Arylrest ist,

R^3 und R^4 unabhängig aus $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOR}^5$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{NR}^6_2$, einem Wasserstoffatom, einem gegebenenfalls substituierten $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkoxyrest, Halogen und einem Arylrest ausgewählt werden,

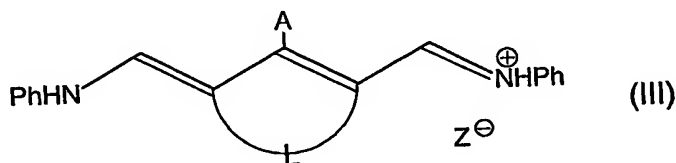
jedes R^5 unabhängig ein $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkylrest ist,

- Z^- ausgewählt wird aus Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $Aryl-SO_3^-$, $Alkyl-O-SO_3^-$, $PO_4H_2^-$, $CH_3SO_3^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, HSO_4^- , BF_4^- und ClO_4^- ,
 n 0 ist, wenn $R^{2a}-(C_1-C_{12} \text{ Alkandiyl})-SO_3^-$ oder $-(C_1-C_1 \text{ Alkandiyl})-COO^-$ ist,
 n 1 ist, wenn R^{2a} ein gegebenenfalls substituierter C_1-C_{12} Alkylrest oder Arylrest ist,
 n 2 ist, wenn $R^{2a}-(C_1-C_{12} \text{ Alkandiyl})-NR^{6+}$ ist,
 Y ausgewählt wird aus $-S-Ar$, $-Se-Ar$, $-O-Ar$, $-NR^6-Ar$, $-SO_2-Ar$ und $-(N\text{-Heterocyclus})$,
 R^6 ein Wasserstoffatom oder ein gegebenenfalls substituierter C_1-C_{12} Alkylrest ist,
 Ar ein aromatischer Rest ist, bei dem gegebenenfalls ein oder mehrere Ring-Kohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt aus N, O und S, ersetzt sind, und

$\text{---}L\text{---}$ für einen C_2-C_3 Alkandiylrest steht, welcher gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus C_1-C_{10} Alkylresten, Arylresten, Halogenatomen und C_1-C_{10} Alkoxyresten, aufweisen kann,

gelöst,

wobei das Verfahren die einstufige Umsetzung des Farbstoffs mit der Formel (III)

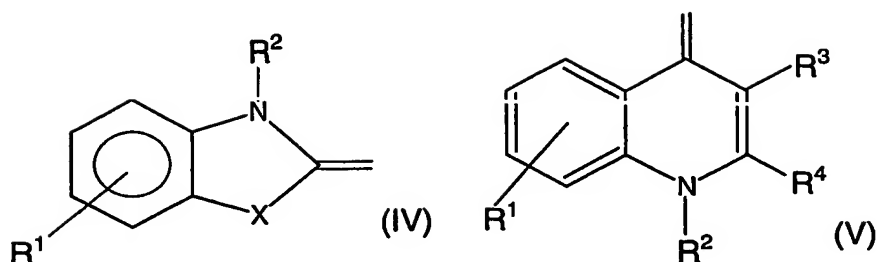


wobei A ausgewählt wird aus Cl und Br und

$\text{---}L\text{---}$ wie vorstehend für Formel (I) definiert ist, mit

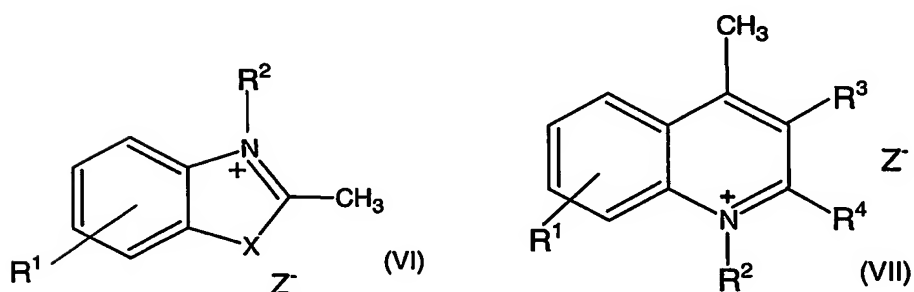
(a) einer Verbindung, ausgewählt aus

(i) einem Methylenderivat der Formel (IV) oder (V)



und


(ii) einem quaternären Salz der Formel (VI) oder (VII),

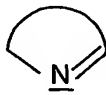


wobei X, R¹, R², R³, R⁴ und Z⁻ wie bei Formel (I) und (II) definiert sind, und

(b) einer Verbindung, ausgewählt aus

(i) aromatischen und heteroaromatischen funktionalisierten Verbindungen Ar-B,

(ii) gesättigten 5- oder 6-gliedrigen cyclischen Aminen  und

(iii) 5- oder 6-gliedrigen heteroaromatischen Verbindungen , die als Heteroatom im aromatischen Ring mindestens ein Stickstoffatom aufweisen, welches durch eine Einfach- und eine Doppelbindung an die beiden benachbarten Ring-Kohlenstoffatome gebunden ist und außerdem ein freies Elektronenpaar aufweist

wobei

Ar für einen 5- oder 6-gliedrigen Arylrest steht, bei dem gegebenenfalls ein oder mehrere Ring-Kohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt aus N, O und S, ersetzt sind,

B aus -NHR⁶, -SH, -OH, -SeH und -SO₂H ausgewählt wird,

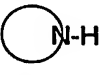
R^6 ein Wasserstoffatom oder ein gegebenenfalls substituierter C_1 - C_{12} Alkylrest ist und die gesättigten cyclischen Amine gegebenenfalls noch ein weiteres Heteroatom, ausgewählt aus N, O und S, im Ring aufweisen,

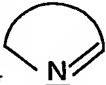
in einem inerten organischen Lösungsmittel, welches mit Wasser mischbar ist, umfaßt.

Sofern nicht anders definiert, wird unter einem Alkylrest bzw. der Alkyleinheit eines Alkoxyrestes im Rahmen dieser Erfindung ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer gesättigter Kohlenwasserstoffrest verstanden, der gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten ausgewählt aus $-OH$, Halogen und $-CN$ aufweisen kann. Für „Alkandiy“ gilt Entsprechendes.

Sofern nicht anders definiert, wird unter einem Arylrest im Rahmen dieser Erfindung ein 5- oder 6-gliedriger aromatischer carbocyclischer Rest verstanden, bei dem ein oder mehrere Ring-Kohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt aus N, S und O, ersetzt sein können ("heteroaromatischer Rest") und der gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten gebunden an Ring-Kohlenstoffatome und ausgewählt aus $-COOH$, $-SO_3H$, $-COOR^5$, $-CN$, $-NO_2$, $-OH$, $-NR^6$, einem gegebenenfalls substituierten C_1 - C_{12} Alkylrest, C_1 - C_{12} Alkoxyrest und Halogen, aufweisen kann; es können auch 2 oder mehr aromatische 5-gliedrige und/oder 6-gliedrige Ringe (carbocyclische und/oder heterocyclische) in einem kondensierten Ringsystem vorliegen.

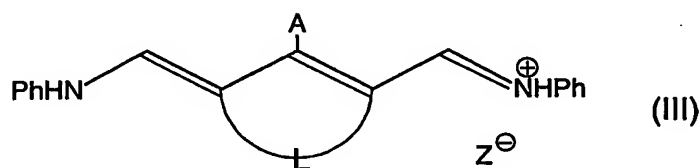
Die Schreibweise "-(N-Heterocyclus)" bedeutet, dass es sich um einen heteroaromatischen oder gesättigten heterocyclischen Rest handelt, der als Heteroatom ein Stickstoffatom enthält (und gegebenenfalls noch weitere Heteroatome, ausgewählt aus N, S und O), und dieses Stickstoffatom die Bindungsstelle des Rests darstellt. Mit anderen Worten, dieser Rest leitet

sich von einem gesättigten cyclischen Amin , welches gegebenenfalls noch weitere Heteroatome im Ring aufweisen kann, oder einer 5- oder 6-gliedrigen heteroaromatischen

Verbindung  mit einem Ring-Stickstoffatom, welches durch eine Einfach- und eine Doppelbindung an die beiden benachbarten Ring-Kohlenstoffatome gebunden ist und außerdem ein freies Elektronenpaar aufweist, ab.


Ankondensierte aromatische Ringsysteme sind z.B. ankondensierte Benzolringe oder ankondensierte Naphthalinringe. Diese ankondensierten Ringe können gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten aufweisen, wie vorstehend für Arylreste definiert. Unter ankondensierten heteroaromatischen Ringsystemen werden z.B. ankondensierte Pyridinringe, Pyrimidinringe, Pyridazinringe und Pyrazinringe verstanden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Farbstoff der Formel (III)



als einer der Ausgangsstoffe verwendet.

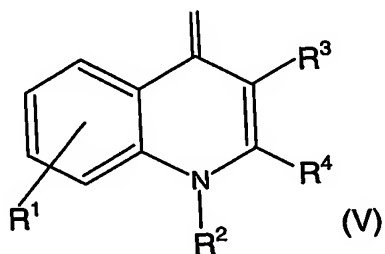
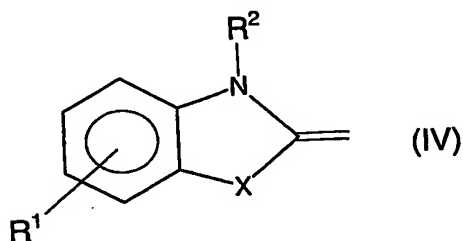
Die Abgangsgruppe A wird aus Cl und Br ausgewählt; bevorzugt wird dabei Cl, da Farbstoffe der Formel (III) mit A = Cl leicht herstellbar sind und einige Farbstoffe der Formel (III) mit A = Cl und Z⁻ = Cl⁻ kommerziell erhältlich sind.

In der Formel steht  für einen C₂-C₃ Alkandiylrest, der gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus C₁-C₁₀-Alkyl (vorzugsweise Methyl), C₁-C₁₀ Alkoxy, Aryl und Halogen, aufweist.

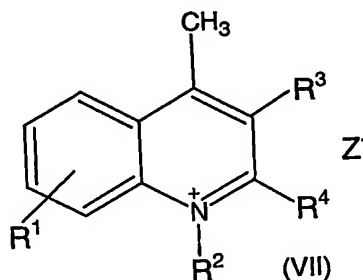
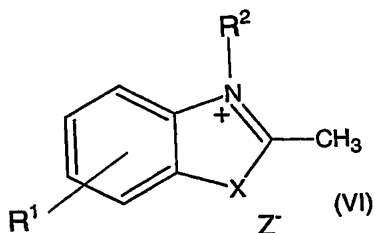
Das Gegenion Z⁻ wird aus Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻, Aryl-SO₃⁻, Alkyl-O-SO₃⁻, PO₄H₂⁻, CH₃SO₃⁻, CF₃SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, HSO₄⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, ausgewählt; Z⁻ ist vorzugsweise Cl⁻ (es ist allerdings nicht erforderlich, dass sich A und Z⁻ vom gleichen Element ableiten).

Es ist möglich, bei der Verbindung der Formel (III) als Z⁻ bereits das für die Endprodukte (I) oder (II) gewünschte Anion Z⁻ zu verwenden. Als Alternative kann ein anderes Anion Z⁻ verwendet werden und bei dem erhaltenen Produkt ein Anionenaustausch vorgenommen werden.

Vorzugsweise wird die Verbindung (III) als Chlorid-Salz eingesetzt, da diese Salze in guten Ausbeuten mittels einer Vilsmeier-Synthese unter Verwendung von POCl_3 erhältlich sind. Gemäß einer Ausführungsform ist der zweite Ausgangsstoff ein Methylenderivat der Formel (IV) (wenn ein Cyanin-Farbstoff (I) synthetisiert werden soll) oder ein Methylenderivat der Formel (V) (wenn ein Cyanin-Farbstoff (II) synthetisiert werden soll).



Gemäß einer anderen Ausführungsform wird statt einem Methylenderivat der Formel (IV) oder (V) eine quaternäre heterocyclische Verbindung (VI) (zur Synthese von (I)) oder Verbindung (VII) (zur Synthese von (II)) eingesetzt,



wobei X, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und Z^- wie bei Formel (I) und (II) definiert sind.

Vorzugsweise wird R^1 ausgewählt aus einem Wasserstoffatom, einem ankondensierten Benzolring und einer $-\text{SO}_3\text{H}$ Gruppe.

R^2/R^{2a} steht für einen gegebenenfalls substituierten $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkylrest, gegebenenfalls substituierten Arylrest, $-(\text{C}_1\text{-C}_{12} \text{ Alkandiy})-\text{SO}_3^-/\text{SO}_3\text{H}$, $-(\text{C}_1\text{-C}_{12} \text{ Alkandiy})-\text{COO}^-/\text{COOH}$ oder $-(\text{C}_1\text{-C}_{12} \text{ Alkandiy})-\text{NR}_3^{5+}$, vorzugsweise für $-\text{CH}_3$, oder $-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$. Die Schreibweise $-\text{SO}_3^-/\text{SO}_3\text{H}$ bzw. $-\text{COO}^-/\text{COOH}$ bedeutet, dass sowohl die Säure als auch das Säureanion gemeint sind. Wenn der Rest R^{2a} eine negative Ladung trägt, wird dadurch die positive Ladung des N-Atoms ausgeglichen, so dass kein Gegenion Z^- nötig ist (d.h. $n=0$). Wenn der Rest R^{2a} eine positive Ladung trägt, sind entsprechend 2 Gegenionen Z^- nötig (d.h. $n=2$).

X wird aus $-\text{CR}^3=\text{CR}^4-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^5-$ und $-\text{CR}_2^5-$ ausgewählt und ist vorzugsweise $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{N}(\text{CH}_2)-$.

R^5 ist ein C_1 - C_{12} Alkylrest, vorzugsweise $-\text{CH}_3$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_3$.

R^6 ist ein Wasserstoffatom oder ein gegebenenfalls substituierter C_1 - C_{12} Alkylrest, vorzugsweise H, $-\text{CH}_3$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Wenn die herzustellenden Cyaninfarbstoffe (I) oder (II) eine symmetrische Struktur aufweisen, werden 2 mol der Methylenverbindung (IV) oder (V) bzw. des quaternären Salzes (VI) oder (VII) mit 1 mol der Verbindung (III) umgesetzt. Wenn die herzustellenden Cyaninfarbstoffe (I) oder (II) eine unsymmetrische Struktur aufweisen, wird 1 mol einer ersten Methylenverbindung bzw. einem ersten quaternären Salz und 1 mol einer davon verschiedenen zweiten Methylenverbindung bzw. einem zweiten quaternären Salz zusammen mit 1 mol der Verbindung (III) eingesetzt.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform weisen die Cyaninfarbstoffe (I) oder (II) eine symmetrische Struktur auf, d.h. es wird nur eine Art von Verbindungen (IV), (V), (VI) oder (VII) eingesetzt.

Die Verbindung (b) dient dazu, den meso-Substituenten A durch den gewünschten Substituenten Y zu ersetzen.

Bei der funktionalisierten aromatischen oder heteroaromatischen Verbindung Ar-B kann die funktionelle Gruppe B an einem beliebigen Kohlenstoffatom des Aromaten oder Heteroaromaten gebunden sein. Die Verbindung Ar-B kann ein oder mehrere funktionelle Gruppen B aufweisen; neben Substituenten B kann der Rest Ar auch ein oder mehrere andere Substituenten aufweisen (siehe obige Definition von Arylresten).

Die Aryleinheit Ar kann eine carbocyclische aromatische Einheit mit 6-20 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Phenyl oder Naphthyl sein oder eine heterocyclische aromatische Einheit mit 5-20 Ringatomen, wobei mindestens eines davon von Kohlenstoff verschieden und aus O, S und N ausgewählt ist, wie z.B. Pyridin, Thiophen, Furan, Pyrimidin, Chinolin, Imidazol, Oxazol, Thiazol, 1,2,4-Triazol, Tetrazol, Benzoxazol, Naphtho[2,3-d]thiazol, Benzimidazol oder Sele-

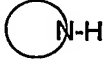
nazol. Wenn die funktionelle Gruppe B aus -SH, -SeH und -SO₂H ausgewählt wird, ist sie an einem Ring-Kohlenstoffatom gebunden. Wenn es sich bei der funktionellen Gruppe B um eine -NHR⁶ oder -OH Gruppe handelt, ist sie an einem Ring-Kohlenstoffatom gebunden oder, wenn es sich um einen aromatischen N-Heterocyclus handelt, an einem Ring-Kohlenstoffatom oder am Ring-Stickstoffatom.

Wenn die Verbindung Ar-B Anilin ist (d.h. Ar = Phenyl; B = NH₂), können gegebenenfalls weitere Substituenten am Phenylring vorhanden sein, solange das substituierte Anilin nucleophiler ist als Anilin selbst. Als optionale Substituenten am Anilin kommen z.B. -N(Alkyl)₂, -O-Alkyl und -S-Alkyl in Frage; bevorzugt sind 4-Dimethylaminoanilin, 4-Methoxyanilin und 4-Phenylaminoanilin.

Wenn die funktionelle Gruppe B der Verbindung Ar-B von -NH₂ verschieden ist, kann die Aryleinheit Ar gegebenenfalls einen oder mehrere zusätzliche Substituenten, ausgewählt aus Halogenatomen, -NO₂, C₁-C₈ Alkoxy, C₁-C₈ Alkyl, -COOH, -SO₃H, -SCN, -COOR, -CN, -OH, -S-(C₁-C₈ Alkyl) oder -NR⁵₂ aufweisen. Die Stellung der Substituenten zueinander und zur funktionellen Gruppe B ist nur insofern bedeutungsvoll, dass damit die Reaktivität der Gruppe B insbesondere durch sterische Effekte nicht zu stark beeinflusst wird. Wenn zwei chemisch unterschiedliche Gruppen B in der Aryleinheit enthalten sind, reagiert bevorzugt die nucleophilere Gruppe. Ist der Unterschied in der Nucleophilie groß genug (z.B. B gleich -NH₂ und B gleich -SH oder B gleich -NHR⁶ und B gleich -OH), dann entsteht nur ein Cyanin-Farbstoff (in den genannten Beispielen reagiert -SH bzw. -OH) in großer Reinheit.


Wenn es sich bei der Aryleinheit Ar- um einen aromatischen Rest mit kondensierten carbocyclischen und heterocyclischen Anteilen handelt, kann die funktionelle Gruppe -B entweder am carbocyclischen Teil oder am heterocyclischen Teil gebunden sein.


Statt einer funktionalisierten (hetero)aromatischen Verbindung Ar-B kann auch ein gesättig-


tes 5- oder 6-gliedriges cyclisches Amin  eingesetzt werden, welches gegebenenfalls neben dem Aminostickstoff noch ein oder mehrere weitere Heteroatome im Ring besitzen kann. Der Ring kann gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus C₁-C₁₂

Alkyl und C₁-C₁₂ Alkoxy aufweisen. Bevorzugte cyclische Amine sind Piperdin, Piperazin, Pyrrolidin und Morpholin.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird als Verbindung (b) eine 5- oder 6-gliedrige

heteroaromatische Verbindung  eingesetzt, die als Heteroatom im aromatischen Ring mindestens ein Stickstoffatom aufweist, welches durch eine Einfach- und eine Doppelbindung an die beiden benachbarten Ring-Kohlenstoffatome gebunden ist und außerdem ein freies Elektronenpaar besitzt. An den Ring-Kohlenstoffatomen können sich gegebenenfalls Substituenten befinden, die aus den vorstehend für einen Arylrest genannten Substituenten ausgewählt sind; es können auch aromatische 5-gliedrige und/oder 6-gliedrige Ringe (carbocyclische und/oder heterocyclische), wie z.B. Benzolringe, an den aromatischen N-Heterocyclus ankondensiert sein. Wenn sich neben dem mindestens einen durch eine Einfach- und eine Doppelbindung an benachbarte Kohlenstoffatome gebundenen Stickstoffatom mit freiem Elektronenpaar noch weitere Heteroatome im Ring befinden, so soll an diese kein Wasserstoffatom gebunden sein; außerdem soll sich kein wie vorstehend als B definierter Substituent

an der heteroaromatischen Verbindung  befinden. Beispiele für eine solche hetero-

aromatische Verbindung  sind Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,3,5- oder 1,2,4-Triazin, Chinolin, N-substituiertes Imidazol (z.B. N-Methylimidazol) und N-substituiertes 1,2,4-Triazol.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden (hetero)aromatische Verbindungen Ar-B eingesetzt.

Die Reaktion erfolgt in einem inerten organischen Lösungsmittel, d.h. einem Lösungsmittel, das nicht mit den eingesetzten Stoffen und dem Produkt reagiert. Das Lösungsmittel sollte außerdem mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar sein. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind niedere Alkohole (z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol und iso-Propanol), Glykolether (z.B. Ethylenglykolether und Propylenglykolether), Tetrahydrofuran, Dioxan, Aceton, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Hexamethylphosphorsäureamid,

Acetonitril und Gemische davon; davon sind Glykolether und niedere Alkohole besonders bevorzugt.

Die Reaktionstemperatur ist nicht besonders beschränkt und liegt bevorzugt im Bereich von 15°C bis zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels. Es ist besonders bevorzugt, die Reaktanten bei Raumtemperatur zu mischen und der durch die exotherme Reaktion frei werdenden Wärme nicht aktiv durch Kühlung gegenzusteuern, sondern das Reaktionsgemisch von selbst abkühlen zu lassen; eine solche Reaktionsführung ist vor allem aus ökonomischen Gesichtspunkten zu bevorzugen, da weder für Erwärmung noch aktive Abkühlung Energie aufgewendet werden muss.

Die Reaktionszeit ist nicht besonders beschränkt; sie ist selbstverständlich von den Reaktanten und der Reaktionstemperatur abhängig. Üblicherweise liegt sie im Bereich von 10 Minuten bis 5 Stunden, bevorzugt 0,5 bis 2 Stunden.

An die Art des zu verwendenden Reaktionskessels werden ebenfalls keine besonderen Anforderungen gestellt. Üblicherweise wird das Reaktionsgemisch während der Umsetzung gerührt, wobei herkömmliche Rührer eingesetzt werden können.

Die Reihenfolge der Zugabe der Reaktanten ist nicht besonders beschränkt. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden die aromatische Verbindung der Formel (VIII) und der Farbstoff der Formel (III) im Reaktionsgefäß vorgelegt und die Methylenverbindungen bzw. quaternären Verbindungen der Formeln (IV), (V), (VI) oder (VII) in gelöster Form zugegeben. Auf diese Art und Weise werden besonders reine Cyanin-Farbstoffe erhalten.

Wenn ein unsymmetrischer Cyanin-Farbstoff hergestellt werden soll, ist folgendes zu beachten: Die aromatische Verbindung der Formel (VIII) und der Farbstoff der Formel (III) werden im Reaktionsgefäß vorgelegt und dann die molare Menge der ersten Methylenbase bzw. quaternären Verbindung und Lauge zugegeben. Nach etwa 1 bis 2 Stunden Reaktionszeit wird die molare Menge der zweiten Methylenbase bzw. des zweiten quaternären Verbindung zugefügt.

Die Zugabe von Alkalihydroxid (besonders bevorzugt sind NaOH oder KOH) ist bei Ar-B Verbindungen mit B gleich -SH, -OH, -SeOH oder -SO₂H zu empfehlen, um sie in ihr nuc-

leophileres Anion zu überführen. Dadurch wird die Reaktionszeit verkürzt und die Ausbeute an dem gewünschten meso-substituierten Cyanin-Farbstoff erhöht. Werden quaternäre Salze (VI) oder (VII) als Ausgangsstoffe eingesetzt, ist die Zugabe entsprechender molarer Mengen an Lauge empfehlenswert, um aus den Salzen die Methylenbasen zu erzeugen.

Der synthetisierte Cyanin-Farbstoff kann z.B. durch Zugabe einer wässrigen Salzsäurelösung oder Schwefelsäure ausgefällt werden. Bei Zugabe entsprechender molarer Mengen an Säure wird das freigesetzte Anilin in ein wasserlösliches Derivat umgewandelt; anderenfalls erhält man schleimige Produkte, die sich nicht so leicht von der wässrigen Lösung abtrennen lassen.

Nach dem Isolieren des festen Reaktionsproduktes, wozu alle üblichen Isolierungsverfahren von Festkörpern aus Flüssigkeiten (z. B. Filtrieren, Zentrifugieren) genutzt werden können, wird das noch feuchte Produkt getrocknet. Auch an diesen Trocknungsschritt werden keine besonderen Anforderungen gestellt.

Um in geringen Mengen eventuell entstandene Nebenprodukte ohne Ausbeuteverluste zu entfernen, werden sie aus dem getrockneten Reaktionsprodukt mit Extraktionsmitteln extrahiert. Für die Auswahl des Extraktionsmittels ist die Löslichkeit (oder besser die Unlöslichkeit) des Cyanin-Farbstoffes in diesem Mittel entscheidend, um Ausbeuteverluste zu vermeiden. Besonders geeignet sind Lösungsmittel wie Methylethylketon, Methylisopropylketon, Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Dioxan und Tetrahydrofuran, in denen sich die Cyanin-Farbstoffe praktisch nicht lösen.

Nach der Extraktion der Nebenprodukte wird der Cyanin-Farbstoff nochmals mit den üblichen Trocknungsverfahren getrocknet.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Cyanin-Farbstoffe der Formel (I) und (II) weisen nach der Extraktion vorzugsweise eine Reinheit von mindestens 98 % auf. Durch eine zusätzliche Reinigung (z.B. durch Umkristallisation) wird die Reinheit vorzugsweise auf mindestens 99 % gesteigert, jedoch die Ausbeute verschlechtert. Für die üblichen Anwendungen der Farbstoffe in lichtempfindlichen Gemischen reicht die nach der Extraktion erhaltene Reinheit völlig aus. Die hier angegebene Reinheit bezieht nicht nur

Feststoffe sondern auch eventuelle Restfeuchte und/oder Lösungsmittel mit ein; die Reinheitswerte nur bezogen auf Feststoffe wären daher noch höher.

Das Anion Z^- des so hergestellten Cyanin-Farbstoffes (I) oder (II) kann durch bekannte Verfahren eines Anionen-Austausches ersetzt werden. Vorteilhaft nutzt man dabei die unterschiedliche Löslichkeit von Cyanin-Farbstoffen aus, die denselben organischen Rest aber unterschiedliche Anionen Z^- besitzen. Wenn ein, bedingt durch das vorhandene Anion, in einem gegebenen Lösemittel leicht löslicher Farbstoff in einen schwerer löslichen überführt werden soll, gibt man zur Lösung dieses Farbstoffes eine Lösung eines Ammonium- oder Alkalisalzes das das gewünschte Anion Z^- enthält.

Beispiel 1

Herstellung von 2-[2-[2-Thiophenyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliniumchlorid

110 g Thiophenol und 360 g Farbstoff A (beide erhältlich von Aldrich) wurden unter Rühren zu 2000 ml 1-Methoxy-2-propanol (Downanol PM) in einem 10 l Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer und Rückflußkühler, zugegeben. Anschließend wurde unter Rühren eine Lösung von 40 g Natriumhydroxyd und 365 g 2-Methylen-1,3,3-trimethylindolin (Fischer Base, erhältlich von Aldrich) in 350 ml Ethanol innerhalb einer Minute zu dieser Suspension zugegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich auf etwa 40°C, ohne daß von außen Wärme zugeführt wurde. Dann ließ man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen und 6 l einer 2 Gew.-%igen Salzsäure wurden zugegeben. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurde der unlösliche Anteil durch Filtration abgetrennt und mit 2 l Wasser gewaschen. Dann wurde das Produkt bei 50°C einen Tag lang in einem Umluftofen getrocknet. Ausbeute: 556 g (94 % bezogen auf Farbstoff A), IR Farbstoffgehalt: 90 Gew.-% (bestimmt durch Messung der optischen Dichte bei 788 nm in Methanol, wobei ein Extinktionskoeffizient ϵ von 435 l/g x cm für den reinen IR Farbstoff verwendet wurden), Feuchtigkeitsgehalt: 3,2 Gew.-%.

Das getrocknete Produkt wurde in 5 l Methylethylketon suspendiert und 1 Stunde auf 80°C erwärmt. Anschließend wurde die etwa 40°C warme Lösung filtriert und der feste Anteil mit

Ethylacetat gewaschen. Das Produkt wurde an Luft getrocknet. Ausbeute: 462 g (78 Gew.-% bezogen auf Farbstoff A), IR Farbstoffgehalt: 97,8 Gew.-% (bestimmt durch Messung der optischen Dichte bei 788 nm in Methanol, wobei als Extinktionskoeffizient ϵ von 435 l/g x cm für den reinen IR Farbstoff verwendet wurden), Feuchtigkeitsgehalt: 1,1 Gew.-%, Schmelzpunkt: 222-223°C (Zersetzung).

Um festzustellen, ob ein anilinsubstituierter Farbstoff D gebildet wurde, wurde eine Dünnschichtchromatographie mit folgenden Parametern durchgeführt:

TLC Platten: Silicagel 60 F₂₅₄ (erhältlich von Merck)

Eluent: Lösungsmittelgemisch aus 60 Vol.-% n-Butanol, 20 Vol.-% Wasser, 10 Vol.-% Ethanol und 0,5 Vol.-% Essigsäure

3 Proben (nicht gereinigter Farbstoff, gereinigter Farbstoff und Farbstoff D (erhältlich von Hayashibara, Japan)) wurden in Methanol gelöst und auf die Platte aufgebracht. Nach Elution mit dem Lösungsmittelgemisch konnte der Fleck entsprechend Farbstoff D sowohl in den ungereinigten als auch gereinigten Farbstoffproben nicht festgestellt werden.

Beispiel 2

Herstellung von 2-[2-[2-(Thio-5-thiomethyl-1,3,4-thiadiazol)-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliniumchlorid

16,4 g 2-Mercapto-5-thiomethyl-1,3,4-thiadiazol (erhältlich von FEW, Wolfen/Deutschland) und 36,0 g Farbstoff A (erhältlich von Aldrich) wurden unter Rühren zu 200 ml Dowanol PM in einen 1 l Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer und Rückflußkühler, zugegeben. Anschließend wurde unter Rühren eine Lösung von 4,0 g Natriumhydroxyd und 36,5 g 2-Methylen-1,3,3-trimethylindolin (Fischer Base, erhältlich von Aldrich) in 35 ml Ethanol innerhalb einer Minute zu dieser Suspension zugegeben. Ohne Wärmezufuhr von außen erwärmte sich das Reaktionsgemisch auf etwa 40°C. Anschließend ließ man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen und gab 600 ml 2 Gew.-%ige Salzsäure zu. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurde der unlösliche Teil durch Filtration abgetrennt und mit 2 l Wasser gewaschen. Dann wurde das Produkt bei 50°C einen Tag lang in einem Umluftofen getrocknet. Ausbeute: 56,2 g (92,9 % bezogen auf Farbstoff A).

Das getrocknete Produkt wurde in 500 ml Methylethylketon suspendiert und 1 Stunde auf 80°C erwärmt. Anschließend wurde die etwa 40°C warme Lösung filtriert und der feste Anteil mit Ethylacetat gewaschen. Das Produkt wurde an Luft getrocknet. Ausbeute: 48,6 g (80,3 Gew.-% bezogen auf Farbstoff A), UV/Vis Spektrum in Methanol: $\lambda_{\max} = 796 \text{ nm}$, Extinktionskoeffizient $\varepsilon = 332 \text{ l/g} \times \text{cm}$.

Beispiele 3-9

Herstellung von 2-[2-[2-Thiosubstituiertes-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliniumchlorid

Die Synthesen wurden wie in Beispiel 2 beschrieben durchgeführt, außer daß 0,1 Mol der in Tabelle 1 aufgelisteten Mercaptoverbindungen anstelle von 2-Mercapto-5-thiomethyl-1,3,4-thiadiazol verwendet wurden. Die Ausbeuten und die UV/Vis Spektroskopischen Daten der isolierten Cyanin-Farbstoffe sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1

Beispiel	Verwendete Mercapto-Verbindung	Ausbeute* (Gew.-%)	UV/Vis Daten**	
			λ_{\max} (nm)	Ext. Koeff. (L/g x cm)
3	4-Br-C ₆ H ₄ SH	81,0	789	360
4	4-Cl-C ₆ H ₄ SH	80,5	789	380
5	4-NH ₂ -C ₆ H ₄ SH	77,5	786	387
6	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ SH	82,0	793	375
7	4-CH ₃ -5-Mercapto-1,2,4-triazol	79,0	795	390
8	1-C ₆ H ₅ -5-Mercaptotetrazol	80,5	800	336
9	1-CH ₃ -5-Mercaptotetrazol	80,0	798	377

* bezogen auf Farbstoff A

** gemessen in Methanol

Beispiel 10**Herstellung von 2-[2-[2-Thiophenyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-benzo[e]indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-1H-benzo[e]indoliniumtosylat**

Die Synthese wurde wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt, außer daß 790 g 1,2,3,3-Tetramethyl-benzo[e]indoliniumtosylat (erhältlich von Eastman Kodak) anstelle von 2-Methylen-1,3,3-trimethylindolin verwendet wurden. Die Ausbeute nach der Aufreinigung in Methylethylketon betrug 81 Gew.-%; UV/Vis Spektrum in Methanol: $\lambda_{\max} = 826 \text{ nm}$, Extinktionskoeffizient $\epsilon = 282 \text{ l/g} \times \text{cm}$.

Beispiele 11-14**Herstellung von 2-[2-[2-Aryloxy-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliniumchloride**

Die Synthese wurde wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt, außer daß 0,1 Mol der in Tabelle 2 aufgelisteten Phenole anstelle der Thiophenole verwendet wurden. Die Ausbeuten nach der Aufreinigung in Methylethylketon und die UV/Vis spektroskopischen Daten der isolierten Cyanin-Farbstoffe sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2

Beispiel	Verwendetes Phenol	Ausbeute* (Gew.-%)	UV/Vis Daten**	
			λ_{\max} (nm)	Ext. Koeff. (L/g x cm)
11	Phenol	79,2	760	411
12	4-Aminophenol	65,5	762	403
13	4-Methoxyphenol	78,7	763	397
14	4-Nitrophenol	87,1	768	390

* bezogen auf Farbstoff A

** gemessen in Methanol

Beispiel 15**2-[2-[2-Phenylsulfonyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliumchlorid**

16,4 g Natriumsalz von Benzolsulfinsäure und 36,0 g Farbstoff A (beide erhältlich von Aldrich) wurden unter Rühren zu 200 ml Downanol PM in einen 1 l Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer und Rückflußkühler, zugegeben. Anschließend wurde unter Rühren eine Lösung von 4,0 g Natriumhydroxyd und 36,5 g 2-Methylen-1,3,3-trimethylindolin (Fischer Base, erhältlich von Aldrich) in 35 ml Ethanol innerhalb einer Minute zu dieser Suspension zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde auf 50°C erwärmt. Dann ließ man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen und gab 600 ml einer 2 Gew.-%igen Salzsäure zu. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurde der unlösliche Teil durch Filtration abgetrennt und mit 2 l Wasser gewaschen. Dann wurde das Produkt bei 50°C einen Tag lang in einem Umluftofen getrocknet. Ausbeute: 56,2 g (92,9 % bezogen auf Farbstoff A).

Das getrocknete Produkt wurde in 450 ml Methylethylketon suspendiert und 1 Stunde auf 80°C erwärmt. Anschließend wurde die 40°C warme Lösung filtriert und der feste Anteil mit Ethylacetat gewaschen. Das Produkt wurde an Luft getrocknet. Die Ausbeute nach der Aufreinigung betrug 82,5 Gew.-%; UV/Vis Spektrum in Methanol: $\lambda_{\max} = 828 \text{ nm}$, Extinktionskoeffizient $\epsilon = 251 \text{ l/g} \times \text{cm}$.

Beispiele 16-18**Ionenaustausch bei 2-[2-[2-Thiophenyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliniumchlorid**

Beispiele 16 und 17:

Zu einer Lösung von 5,9 g 2-[2-[2-Thiophenyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliniumchlorid in 60 g Ethanol oder Dowanol PM wurde eine äquivalente Menge Natriumiodid oder Natriumrhodanid in Ethanol oder Dowanol PM zugegeben. Die Mischungen wurden zu 300 ml Wasser gegeben, die Niederschläge durch Filtration isoliert, getrocknet und aus Ethanol oder Do-

wanol PM umkristallisiert. Die Ausbeute nach der Aufreinigung und die UV/Vis spektroskopischen Daten der isolierten Cyanin-Farbstoffe sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Beispiel 18:

Zu einer Lösung von 5,9 g 2-[2-[2-Thiophenyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliniumchlorid in 60 g Ethanol oder Dowanol PM wurde eine Lösung von 1,84 g Natriumhexafluorophosphat in 30 ml Wasser zugegeben. Der entstandene Niederschlag wurde durch Filtration isoliert, getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeute nach der Aufreinigung und die UV/Vis spektroskopischen Daten des isolierten Cyanin-Farbstoffes sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Beispiel	Verwendetes Salz	Ausbeute* (Gew.-%)	UV/Vis Daten**	
			λ_{\max} (nm)	Ext. Koeff. (L/g x cm)
16	NaI	85,3	788	370
17	NaSCN	77,1	788	405
18	NaPF ₆	93,2	788	355

* bezogen auf 2-[2-[2-Thiophenyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliniumchlorid

** gemessen in Methanol

Beispiel 19

Ionenaustausch bei 2-[2-[2-Phenylsulfonyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliniumchlorid

Eine Lösung von 6,3 g 2-[2-[2-Phenylsulfonyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliniumchlorid in 50 g Ethanol wurde auf 60 °C erhitzt und eine Lösung von 2,7 g Natriumhexafluoroantimonat in 20 g Ethanol zugegeben. Beim Abkühlen bildete sich ein Niederschlag, der durch Filtration isoliert, mit Wasser und anschließend mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und dann getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 95 %.

Die Substitution mit dem Schwefelatom der Sulfinsäuregruppe wurde mit Röntgenstrahlenuntersuchung bestätigt (ENRAF - NONIUS CAD 4, Einkristall-Diffraktometer). Nadeln, die für diese Untersuchungen benötigt wurden, wurden durch Auflösen des Farbstoffes in Dichlormethan und anschließendes Ausfällen mit Diethylether hergestellt.

Beispiel 20

2-[2-[2-(4-Dimethylaminopyridinium)-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliumdichlorid

3,6 g 4-Dimethylaminopyridin und 11,8 g Farbstoff A (beide erhältlich von Aldrich) wurden unter Rühren zu 60 ml Dowanol PM in einem 0,5 l Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer und Rückflusskühler, gegeben. Anschließend wurden unter Rühren 11,8 g 2-Methylen-1,3,3-trimethylindolin (Fischer Base, erhältlich von Aldrich) innerhalb 1 Minute zu dieser Suspension zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden lang auf 80°C erwärmt. Anschließend ließ man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen und gab 200 ml 1-Gew.%ige Salzsäure zu. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurde der unlösliche Anteil durch Filtration abgetrennt und mit 0,5 l Wasser gewaschen. Dann wurde das Produkt bei 50°C 1 Tag lang in einem Umluftofen getrocknet. Ausbeute: 15,6 g (81,0 %, bezogen auf Farbstoff A).

Das getrocknete Produkt wurde in 150 ml Methylethylketon suspendiert und 1 Stunde auf 80°C erwärmt. Anschließend wurde die etwa 40°C warme Lösung filtriert und der feste Anteil mit Ethylacetat gewaschen. Das Produkt wurde an Luft getrocknet. Die Ausbeute nach der Aufreinigung betrug 78 Gew.%; UV/Vis Spektrum in Methanol: $\lambda_{\max} = 786 \text{ nm}$, Extinktionskoeffizient $\epsilon = 381 \text{ l/g} \times \text{cm}$.

Vergleichsbeispiel 1

Zweistufige Synthese von 2-[2-[2-Thiophenyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliniumchlorid

Erste Stufe: Synthese von 2-[2-[2-Chlor-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliniumchlorid (Farbstoff B)

792 g Farbstoff A wurden unter Rühren zu 2650 g Essigsäureanhydrid (beide erhältlich von Aldrich) in einem 30 l Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer und Rückflußkühler, zugegeben. Anschließend wurde unter Rühren 770 g 2-Methylen-1,3,3-trimethylindolin (Fischer Base, erhältlich von Aldrich) innerhalb einer Minute zu dieser Suspension zugegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich innerhalb einer Stunde auf etwa 50°C. Nach 2 Stunden weiterem Rühren wurden 18 l Wasser zu dem Reaktionsgemisch zugegeben. Anschließend ließ man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen und gab 20 g Natriumchlorid zu. Anschließend wurde der unlösliche Anteil durch Filtration abgetrennt und mit 2 l Wasser gewaschen. Dann wurde das Produkt bei 50°C einen Tag lang in einem Umluftvakuumofen getrocknet. Ausbeute: 1063 g (95 % bezogen auf Farbstoff A), IR Farbstoffgehalt: 72,0 Gew.-% (bestimmt durch Messung der optischen Dichte bei 775 nm in Methanol, wobei als Extinktionskoeffizient für den reinen IR Farbstoff 500 l/g x cm verwendet wurde), Feuchtigkeitsgehalt: 3 Gew.-%.

Das getrocknete Produkt wurde in 2 l Ethylacetat suspendiert und 1 Stunde auf 76°C erwärmt. Anschließend wurde die etwa 50°C warme Lösung filtriert und das isolierte Produkt an Luft getrocknet. Die verbliebene Lösung war stark gefärbt. Die Ausbeute des festen Produkts nach der ersten Reinigungsstufe betrug 925 g (81 Gew.-%) mit einem Gehalt an Farbstoff B von 80 %

Das getrocknete Produkt wurde in 1 l Methylethylketon suspendiert und 1 Stunde auf 80°C erwärmt. Anschließend wurde die etwa 40°C warme Lösung filtriert und der isolierte Feststoff an Luft getrocknet. Die Ausbeute nach dieser zweiten Reinigungsstufe betrug 705 g (62 Gew.-%) mit einer Reinheit des Farbstoffs B von 89,2 %. Zur weiteren Aufreinigung

wurde der zweite Reinigungsschritt wiederholt, wobei 552 g Farbstoff B (48 %) mit einer Reinheit von 96,3 % Farbstoff B erhalten wurden (Feuchtigkeitsgehalt: 0,7 Gew.-%).

Zweite Stufe: Substitution des Meso-Chlorsubstituenten durch Thiophenol

520 g Farbstoff B wurden unter Rühren zu 1 l Ethanol in einem 10 l Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer und Rückflußkühler, zugegeben. Anschließend wurden unter Rühren zuerst 110 g Thiophenol (erhältlich von Aldrich) und danach eine Lösung von 40 g Natriumhydroxyd in 100 ml Wasser innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich innerhalb einer Stunde auf etwa 50°C. Nach einer Stunde weiterem Rührens wurden 4,5 l Wasser zu dem Reaktionsgemisch zugegeben. Anschließend ließ man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen und der ausgefallene IR Farbstoff wurde durch Filtration abgetrennt und mit 10 l Wasser gewaschen. Dann wurde das Produkt bei 60°C einen Tag lang in einem Umluftofen getrocknet. Ausbeute: 595 g (95 % bezogen auf Farbstoff B), IR Farbstoffgehalt: 93,5 Gew.-%, Feuchtigkeitsgehalt: 3,5 Gew.-%.

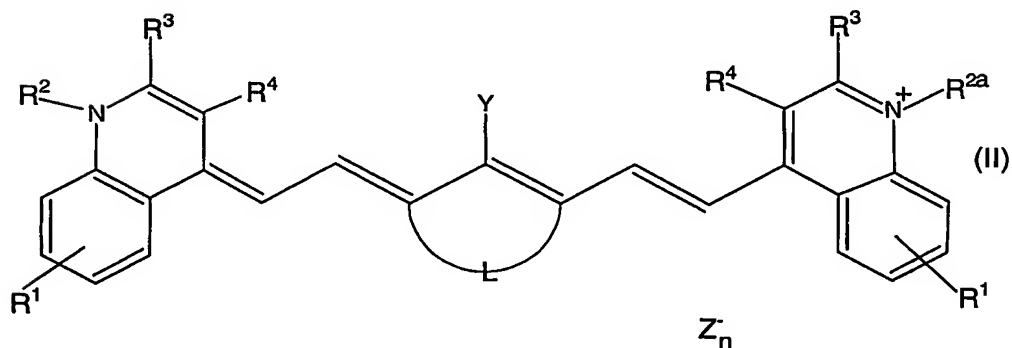
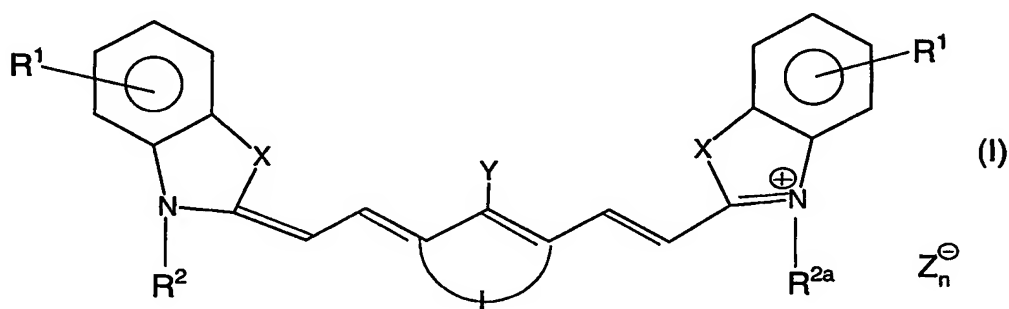
Das getrocknete Produkt wurde in 3 l Methylethylketon suspendiert und 1 Stunde auf 80°C erwärmt. Anschließend wurde die etwa 40°C warme Lösung filtriert und der isolierte Feststoff an Luft getrocknet. Die Ausbeute nach dieser Reinigungsstufe betrug 551 g (93 Gew.-% bezogen auf Farbstoff B) und hatte eine IR Farbstoffreinheit von 95,1 % (Feuchtigkeitsgehalt: 2,1 Gew.-%).

Die Gesamtausbeute des IR Farbstoffs bezogen auf ursprünglich eingesetzten Farbstoff A oder Fischer Base bei dieser zweistufigen Synthese betrug nur 45 Gew.-%. Dieser Wert ist viel geringer als die 78 Gew.-% Ausbeute der erfindungsgemäßen einstufigen Synthese von Beispiel 1.

KPG Inv. 1220
 Kodak Polychrome Graphics GmbH
 Unser Zeichen: G 2920 DE

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines meso-substituierten Cyanin-Farbstoffs der Formel (I) oder (II)



wobei

jedes R^1 unabhängig aus $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, einem Wasserstoffatom, einem gegebenenfalls substituierten $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkyl, Halogen, gegebenenfalls substituierten $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkoxy, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$ und ankondensierten aromatischen und heteroaromatischen Ringsystemen ausgewählt wird,

jedes X unabhängig für $-\text{CR}^3=\text{CR}^4-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^6-$ oder $-\text{CR}^5_2-$ steht,

R^2 ein gegebenenfalls substituierter $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkylrest, ein gegebenenfalls substituierter Arylrest, $-(\text{C}_1\text{-C}_{12} \text{ Alkandiyl})-\text{SO}_3\text{H}$ oder $-(\text{C}_1\text{-C}_{12} \text{ Alkandiyl})-\text{COOH}$ ist,

R^{2a} ein gegebenenfalls substituierter C_1 - C_{12} Alkylrest, ein gegebenenfalls substituierter Arylrest, $-(C_1-C_{12} \text{ Alkandiyl})-SO_3^-$, $-(C_1-C_{12} \text{ Alkandiyl})-COO^-$ oder $-(C_1-C_{12} \text{ Alkandiyl})-NR_3^{6+}$ ist,

R^3 und R^4 unabhängig aus $-COOH$, $-SO_3H$, $-COOR^6$, $-CN$, $-NO_2$, $-OH$, $-NR_2^6$, einem Wasserstoffatom, einem gegebenenfalls substituierten C_1 - C_{12} -Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten C_1 - C_{12} Alkoxyrest, Halogen und einem Arylrest ausgewählt werden,

jedes R^5 unabhängig ein C_1 - C_{12} Alkylrest ist,

Z^- ausgewählt wird aus Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $Aryl-SO_3^-$, $Alkyl-O-SO_3^-$, $PO_4H_2^-$, $CH_3SO_3^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, HSO_4^- , BF_4^- und ClO_4^- ,

$n = 0$ ist, wenn R^{2a} $-(C_1-C_{12} \text{ Alkandiyl})-SO_3^-$ oder $-(C_1-C_{12} \text{ Alkandiyl})-COO^-$ ist,

$n = 1$ ist, wenn R^{2a} ein gegebenenfalls substituierter C_1 - C_{12} Alkylrest oder Arylrest ist,

$n = 2$ ist, wenn R^{2a} $-(C_1-C_{12} \text{ Alkandiyl})-NR_3^{6+}$ ist,

Y ausgewählt wird aus $-S-Ar$, $-Se-Ar$, $-O-Ar$, $-NR^6-Ar$, $-SO_2-Ar$ und $-(N\text{-Heterocyclus})$,

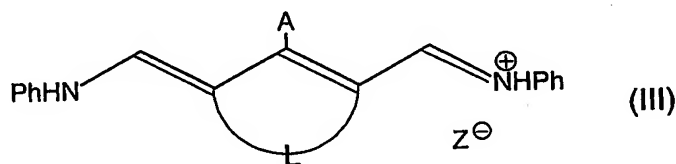
R^6 ein Wasserstoffatom oder ein gegebenenfalls substituierter C_1 - C_{12} Alkylrest ist,

Ar ein aromatischer Rest ist, bei dem gegebenenfalls ein oder mehrere Ring-Kohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt aus N, O und S, ersetzt sind, und



für einen C_2 - C_3 Alkandiylrest steht, welcher gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus C_1 - C_{10} Alkylresten, C_1 - C_{10} Alkoxyresten, Arylresten und Halogenatomen, aufweisen kann,

wobei das Verfahren die einstufige Umsetzung des Farbstoffs mit der Formel (III)



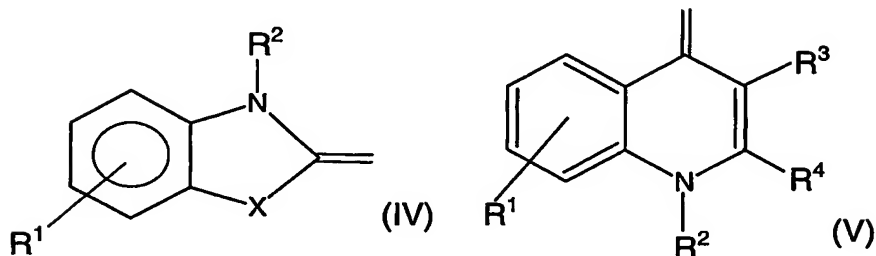
wobei A ausgewählt wird aus Cl und Br und



wie vorstehend für Formel (I) und (II) definiert ist, mit

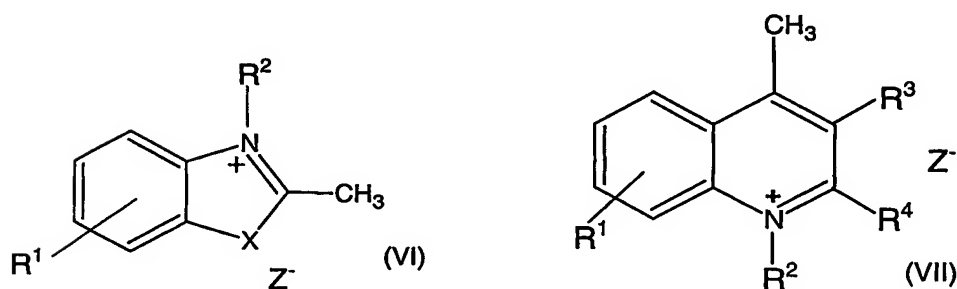
(a) einer Verbindung, ausgewählt aus

(i) einem Methylenderivat der Formel (IV) oder (V)



und

(ii) einem quaternären Salz der Formel (VI) oder (VII),



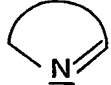
wobei X, R¹, R², R³, R⁴ und Z⁻ wie bei Formel (I) und (II) definiert sind, und

(b) einer Verbindung, ausgewählt aus

(i) aromatischen und heteroaromatischen funktionalisierten Verbindungen

Ar-B,

(ii) gesättigten 5- oder 6-gliedrigen cyclischen Aminen  und

(iii) 5- oder 6-gliedrigen heteroaromatischen Verbindungen  die als Heteroatom im aromatischen Ring mindestens ein Stickstoffatom aufweisen, welches durch eine Einfach- und eine Doppelbindung an die beiden benachbarten Ring-Kohlenstoffatome gebunden ist und außerdem ein freies Elektronenpaar aufweist

wobei


Ar für einen 5- oder 6-gliedrigen Arylrest steht, bei dem gegebenenfalls ein oder mehrere Ring-Kohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt aus N, O und S, ersetzt sind,

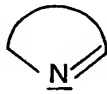
B aus -NHR^6 , -SH , -OH , -SeH und $\text{-SO}_2\text{H}$ ausgewählt wird,

R^6 ein Wasserstoffatom oder ein gegebenenfalls substituierter $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkylrest ist und

die gesättigten cyclischen Amine gegebenenfalls noch ein weiteres Heteroatom, ausgewählt aus N, O und S, im Ring aufweisen,

in einem inerten organischen Lösungsmittel, welches mit Wasser mischbar ist, umfaßt.

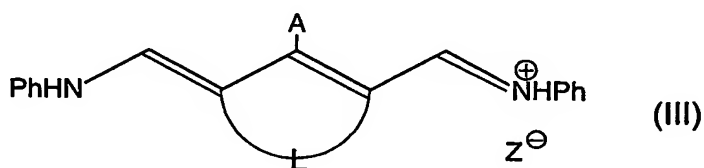
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Farbstoff (III) mit mindestens einer Methylenverbindung (IV) oder mindestens einem quaternären Salz (VI) und einer Verbindung (b) umgesetzt wird, wobei ein Cyanin-Farbstoff der Formel (I) erhalten wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Farbstoff (III) mit mindestens einer Methylenverbindung (V) oder mindestens einem quaternären Salz (VII) und einer Verbindung (b) umgesetzt wird, wobei ein Cyanin-Farbstoff der Formel (II) erhalten wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei  für $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ oder $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ steht.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei Y für -S-Ar steht.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei nur ein Methylenderivat oder quaternäres Salz eingesetzt wird und ein Farbstoff mit symmetrischer Struktur I oder II erhalten wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Verbindung (b) und der Farbstoff (III) im Reaktionsgefäß vorgelegt und die Methylenverbindung oder das quaternäre Salz in gelöster Form zugegeben wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei ein Alkalihydroxid zum Reaktionsgemisch zugegeben wird, wenn B aus -SH, -OH, -SeH und -SO₂H ausgewählt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei ein quaternäres Salz (VI) oder (VII) eingesetzt wird und zu dem Reaktionsgemisch eine zu der Menge an quaternärem Salz äquimolare Menge an Lauge zugegeben wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Cyanin-Farbstoff (I) oder (II) durch Zugabe einer Mineralsäure ausgefällt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei es sich bei der Verbindung (b) um eine (hetero)aromatische funktionalisierte Verbindung Ar-B handelt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 und 6 bis 10, wobei es sich bei der Verbindung (b) um eine heteroaromatische Verbindung  handelt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei der erhaltene Cyanin-Farbstoff (I) oder (II) anschließend einer Extraktion mit einem Nicht-Lösemittel unterworfen wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei der erhaltene Cyanin-Farbstoff (I) oder (II) einem Anionenaustausch unterworfen wird.

KPG Inv. 1220
 Kodak Polychrome Graphics GmbH
 Unser Zeichen: G 2920 DE

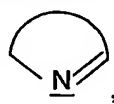
Zusammenfassung

Es wird ein einstufiges Verfahren zur Herstellung von meso-substituierten Cyanin-Farbstoffen bereitgestellt, welches die Umsetzung eines Farbstoffs (III)



mit (a) einer Methylenverbindung (IV) oder (V) oder einem quaternären Salz (VI) oder (VII) und (b) einer Verbindung ausgewählt aus funktionalisierten (hetero)aromatischen Ver-

bindungen Ar-B, gesättigten cyclischen Aminen  und heteroaromatischen Verbin-

dungen , umfasst.